

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-503151

(P2002-503151A)

(43) 公表日 平成14年1月29日 (2002.1.29)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
B 0 1 D 53/22		B 0 1 D 53/22	
71/32		71/32	
71/52		71/52	
71/64		71/64	
71/82		71/82	
審査請求 有 予備審査請求 有 (全 42 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-504731  
 (86) (22) 出願日 平成10年6月16日 (1998.6.16)  
 (85) 翻訳文提出日 平成11年12月17日 (1999.12.17)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US98/12586  
 (87) 国際公開番号 WO98/58418  
 (87) 国際公開日 平成10年12月23日 (1998.12.23)  
 (31) 優先権主張番号 08/877, 145  
 (32) 優先日 平成9年6月17日 (1997.6.17)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CA, JP

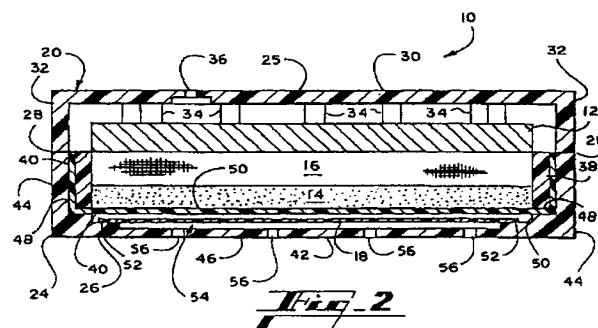
(71) 出願人 エア エナジー リソースイズ インコーポレイテッド  
 アメリカ合衆国 30082 ジョージア州  
 スミルナ ウィルソン ウェイ 1500 ス  
 ウィート 250  
 (72) 発明者 レイナルズ、トーマス アラン  
 アメリカ合衆国 97701 オレゴン州 ベ  
 ント トウィン レイクス ループ  
 61513  
 (72) 発明者 ブローズ、ダニエル ジョン  
 アメリカ合衆国 97702 オレゴン州 ベ  
 ント トュマロ リム ドライブ 64234  
 (74) 代理人 弁理士 三好 秀和 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水蒸気に優先して酸素を選択的に輸送するための膜及び前記膜を備えた金属空気電気化学電池

(57) 【要約】

気体透過性基板薄膜とその基板に付着している高分子過フルオロ化合物の層とから成る透過性膜は、水蒸気に優先して酸素を選択的に輸送し、このような膜から構成される金属空気電気化学電池は、その水蒸気含有量に対して優れた制御能力を有している。適切な高分子過フルオロ化合物は、ポリ過フルオロ・プロピレン酸化物又はポリ過フルオロ・プロピレン酸化物の過フルオロ・ホルムアルデヒド共重合体などの、過フルオロ・ポリアルキレン酸化物を含んでいる。高分子過フルオロ化合物の層は、基板薄膜上に薄い層を形成するか又は自立性膜を形成できるように、架橋させることが望ましい。適切な基板薄膜は微小多孔質高分子膜である。



**【特許請求の範囲】**

1. 気体透過性基板薄膜及び基板に付着している高分子過フルオロ化合物の層から成ることを特徴とする水蒸気に優先して酸素を選択的に輸送するための選択的透過性膜。
2. 前記高分子過フルオロ化合物が少なくとも約500の分子量を有することを特徴とする請求項1の選択的透過性膜。
3. 前記高分子過フルオロ化合物が過フルオロ・ポリアルキレン酸化物であることを特徴とする請求項1の選択的透過性膜。
4. 前記過フルオロ・ポリアルキレン酸化物がポリ過フルオロ・プロピレン酸化物であることを特徴とする請求項3の選択的透過性膜。
5. 前記過フルオロ・ポリアルキレン酸化物がポリ過フルオロ・プロピレン酸化物の過フルオロ・ホルムアルデヒド共重合体であることを特徴とする請求項3の選択的透過性膜。
6. 前記基板薄膜が5  $\mu$ m未満の気孔寸法を有する多孔質酸素透過性基板であることを特徴とする請求項1の選択的透過性膜。
7. 前記酸素透過性基板が高分子過フルオロ化合物で満たされた複数の気孔を有することを特徴とする請求項6の選択的透過性膜。
8. 前記酸素透過性基板が微小多孔質高分子膜であることを特徴とする請求項7の選択的透過性膜。
9. 前記微小多孔質高分子膜が微小多孔質ポリオレフィン膜であることを特徴とする請求項8の選択的透過性膜。
10. 前記微小多孔質高分子膜が微小多孔質ポリプロピレン膜であることを特徴とする請求項8の選択的透過性膜。
11. 前記選択的透過性膜が0.25mm未満の厚さを有することを特徴とする請求項1の選択的透過性膜。
12. 前記高分子過フルオロ化合物の層が25  $\mu$ m未満の厚さを有することを特徴とする、請求項1の選択的透過性膜。

13. 前記高分子過フルオロ化合物の層が $1.0\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ の範囲内の厚さを有することを特徴とする請求項12の選択的透過性膜。

14. 前記高分子過フルオロ化合物が過フルオロ・ポリアルキレン酸化物であり、前記基板薄膜が高分子過フルオロ化合物で充満された複数の微小気孔を有する微小多孔質膜であり、前記選択的透過性膜が $0.25\text{mm}$ 未満の厚さを有し、且つ前記高分子過フルオロ化合物の層が $25\mu\text{m}$ 未満の厚さを有することを特徴とする請求項1の選択的透過性膜。

15. 前記高分子過フルオロ化合物がポリ過フルオロ・プロピレン酸化物であることを特徴とする請求項14の選択的透過性膜。

16. 前記高分子過フルオロ化合物がポリ過フルオロ・プロピレン酸化物の過フルオロ・ホルムアルデヒド共重合体であることを特徴とする請求項14の選択的透過性膜。

17. 酸素透過係数が少なくとも $1\times 10^{-7}\text{cm}^3\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{cmHg}^{-1}$ であり水蒸気に対する酸素の透過選択率が少なくとも3であることを特徴とする請求項1の選択的透過性膜。

18. 前記高分子過フルオロ化合物が架橋されていることを特徴とする請求項1の選択的透過性膜。

19. 前記高分子過フルオロ化合物の層は重合可能な末端基を有する高分子過フルオロ前駆高分子の被膜を気体透過性基板に塗布し、且つ前駆高分子を架橋するために基板薄膜に付着した前駆高分子を硬化処理することによって作製されることを特徴とする請求項18の選択的透過性膜。

20. 前記高分子過フルオロ前駆高分子が過フルオロ・アルキレン酸化物から成ることを特徴とする請求項19の選択的透過性膜。

21. 前記重合可能な末端基がヒドロキシル基、カルボキシル基、塩化カルボキシル、アミン、アクリル酸エステル、メタクリル酸塩、ビニル基、又はエステル官能基から構成される群から選ばれることを特徴とする請求項20の選択的透過性膜。

22. 前記高分子過フルオロ化合物の層が $0.01\sim 10\mu\text{m}$ の範囲内の厚さを

有することを特徴とする請求項19の選択的透過性膜。

23. 前記高分子過フルオロ化合物の層が $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲内の厚さを有することを特徴とする請求項19の選択的透過性膜。

24. 前記基板薄膜が $5 \mu\text{m}$ 未満の気孔寸法を有する多孔質酸素透過性基板であることを特徴とする請求項19の選択的透過性膜。

25. 前記酸素透過性基板が微小多孔質高分子膜であることを特徴とする請求項24の選択的透過性膜。

26. 前記酸素透過性基板がポリエーテル・スルホン非対称限界濾過膜であることを特徴とする請求項24の選択的透過性膜。

27. 前記高分子過フルオロ化合物が少なくとも約500の分子量を有することを特徴とする請求項19の選択的透過性膜。

28. 酸素透過係数が少なくとも $1 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{cmHg}^{-1}$ であり、水蒸気に対する酸素の透過選択率が少なくとも3であることを特徴とする請求項19の選択的透過性膜。

29. 前記高分子過フルオロ化合物が基板薄膜に共有結

合で接続されていることを特徴とする請求項1の選択的透過性膜。

30. 前記基板薄膜がその面上に反応性部分を有する表面を具備し、且つ

前記高分子過フルオロ化合物の層が、重合可能な末端基を持つ過フルオロ前駆高分子の被膜を前記気体透過性基板薄膜に塗布し、次いで前駆高分子を前記基板薄膜に共有結合により接続するために前駆高分子を前記基板薄膜の反応性部分と反応させることにより作製されることを特徴とする請求項29の選択的透過性膜。

31. 前記過フルオロ前駆高分子が過フルオロ・アルキレン酸化物から成ることを特徴とする請求項30の選択的透過性膜。

32. 前記重合可能な末端基がヒドロキシル基、カルボキシル基、塩化カルボキシル、アミン、アクリル酸エステル、メタクリル酸塩、ビニル基、又はエステル官能基から構成される群から選ばれることを特徴とする請求項31の選択的透過

性膜。

33. 架橋した高分子過フルオロ化合物の自立性の層であって、前記層は0.01~10 $\mu$ mの範囲内の厚さを有することを特徴とする水蒸気に優先して酸素を輸送す

るための選択的透過性膜。

34. 前記高分子過フルオロ化合物の層が、重合可能な末端基を有する高分子過フルオロ前駆高分子の被膜を基板に塗布し、前記前駆高分子を架橋するために前記基板に付着した前記前駆高分子を硬化処理し、次いで硬化した過フルオロ前駆高分子を取り出すことによって作製されるものであることを特徴とする請求項33の選択的透過性膜。

35. 前記過フルオロ前駆高分子が過フルオロ・アルキレン酸化物から成ることを特徴とする請求項34の選択的透過性膜。

36. 前記重合可能な末端基がヒドロキシル基、カルボキシル基、塩化カルボキシル、アミン、アクリル酸エステル、メタクリル酸塩、ビニル基、又はエステル官能基から構成される群から選ばれることを特徴とする請求項35の選択的透過性膜。

37. 酸素透過係数が少なくとも $1 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{cmHg}^{-1}$ であり、水蒸気に対する酸素の透過選択率が少なくとも3であることを特徴とする請求項33の選択的透過性膜。

38. 金属空気電気化学電池であって、ケース内へ気体を導入し且つケースから気体を放出するための負極開口を有するケースと、

前記負極開口に近接して配置された空気負極と、

前記ケース内に置かれた正極と、

前記ケース内に置かれ前記空気負極及び前記正極と接触する水溶媒電解質と、

水蒸気に優先して酸素を選択的に輸送するための選択的透過性膜であって、前記負極開口を通じて前記ケース内に導入されたりケースから放出される気体が前記選択的透過性膜を通過するように前記負極開口に相対的に配置されるものと

を具備し、

前記選択的透過性膜が気体透過性基板薄膜とその基板に付着している高分子過フルオロ化合物の層とから成ることを特徴とする金属空気電気化学電池。

39. 前記空気負極に空気を供給するために前記負極開口に近接して空気プレナムを規定するハウジングを備え、前記選択的透過性膜が前記空気プレナム内に置かれることを特徴とする請求項38の金属空気電池。

40. 電池が再充電可能であることを特徴とする請求項38の金属空気電池。

41. 前記高分子過フルオロ化合物が少なくとも約500の分子量を有することを特徴とする請求項38の金属空気電池。

42. 前記高分子過フルオロ化合物が過フルオロ・ポリアルキレン酸化物であることを特徴とする請求項38の金属空気電池。

43. 前記過フルオロ・ポリアルキレン酸化物がポリ過フルオロ・プロピレン酸化物であることを特徴とする請求項38の金属空気電池。

44. 前記過フルオロ・ポリアルキレン酸化物がポリ過フルオロ・プロピレン酸化物の過フルオロ・ホルムアルデヒド共重合体であることを特徴とする請求項38の金属空気電池。

45. 前記基板薄膜が5  $\mu$ m未満の気孔寸法を有する多孔質酸素透過性基板であることを特徴とする請求項38の金属空気電池。

46. 前記酸素透過性基板が高分子過フルオロ化合物で充填された複数の気孔を有することを特徴とする請求項45の金属空気電池。

47. 前記酸素透過性基板が微小多孔質高分子膜であることを特徴とする請求項46の金属空気電池。

48. 前記微小多孔質高分子膜が微小多孔質ポリオレフィン膜であることを特徴とする請求項47の金属空気電池。

49. 前記微小多孔質高分子膜が微小多孔質ポリプロピレン膜であることを特徴とする請求項47の金属空気電池。

50. 前記選択的透過膜が0.25mm未満の厚さを有することを特徴とする請求項38の金属空気電池。

51. 前記高分子過フルオロ化合物の層が25 $\mu$ m未満の厚さを有することを特徴とする請求項38の金属空気電池。

52. 前記高分子過フルオロ化合物の層が1.0～25 $\mu$ mの範囲内の厚さを有することを特徴とする請求項51の金属空気電池。

53. 前記高分子過フルオロ化合物が過フルオロ・ポリアルキレン酸化物であり、前記基板薄膜が高分子過フル

オロ化合物で充満された複数の微小気孔を有する微小多孔質高分子基板であり、前記選択的透過性膜が0.25mm未満の厚さを有し、且つ前記高分子過フルオロ化合物の層が25 $\mu$ m未満の厚さを有することを特徴とする請求項38の金属空気電池。

54. 前記過フルオロ・ポリアルキレン酸化物がポリ過フルオロ・プロピレンであることを特徴とする請求項53の金属空気電池。

55. 前記過フルオロ・ポリアルキレン酸化物がポリ過フルオロ・プロピレンの過フルオロ・ホルムアルデヒド共重合体であることを特徴とする請求項54の金属空気電池。

56. 前記選択的透過性膜は、酸素透過係数が少なくとも $1 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{cmHg}^{-1}$ であり水蒸気に対する酸素の透過選択率少なくとも3であることを特徴とする請求項38の金属空気電池。

57. 前記高分子過フルオロ化合物が架橋されていることを特徴とする請求項38の金属空気電池。

58. 前記高分子過フルオロ化合物の層が、重合可能な末端基を有する高分子過フルオロ前駆高分子の被膜を前

記気体透過性基板に塗布し、且つ前駆高分子を架橋するために前記基板薄膜に付着した前駆高分子を硬化処理することによって作製されることを特徴とする請求項57の金属空気電池。

59. 前記高分子過フルオロ前駆高分子が過フルオロ・アルキレン酸化物から成ることを特徴とする請求項58の金属空気電池。

60. 前記重合可能な末端基がヒドロキシル基、カルボキシル基、塩化カルボキシル、アミン、アクリル酸エステル、メタクリル酸塩、ビニル基、又はエステル官能基から構成される群から選ばれることを特徴とする請求項59の金属空気電池。

61. 前記高分子過フルオロ化合物の層が0.01~10 $\mu$ mの範囲内の厚さを有することを特徴とする請求項57の金属空気電池。

62. 前記高分子過フルオロ化合物の層が0.05~5 $\mu$ mの範囲内の厚さを有することを特徴とする請求項57の金属空気電池。

63. 前記基板薄膜が5 $\mu$ m未満の気孔寸法を有する多孔質酸素透過性基板であることを特徴とする請求項57

の金属空気電池。

64. 前記酸素透過性基板が微小多孔質高分子膜であることを特徴とする請求項63の金属空気電池。

65. 前記酸素透過性基板がポリエーテル・スルホン非対称限界濾過膜であることを特徴とする請求項63の金属空気電池。

66. 前記高分子過フルオロ化合物が少なくとも約500の分子量を有することを特徴とする請求項57の金属空気電池。

67. 前記選択的透過性膜は、酸素透過係数が少なくとも $1 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{cmHg}^{-1}$ であり水蒸気に対する酸素の透過選択率が少なくとも3であることを特徴とする請求項57の金属空気電池。

68. 前記高分子過フルオロ化合物が基板薄膜に共有結合で接続されていることを特徴とする請求項38の金属空気電池。

69. 前記基板薄膜がその面上に反応性部分を有する表面を具備し、且つ  
前記高分子過フルオロ化合物の層が、重合可能な末端

基を持つ過フルオロ前駆高分子の被膜を前記気体透過性基板薄膜に塗布し、次い



で前駆高分子を基板薄膜に共有結合により接続するために前駆高分子を基板薄膜の反応性部分と反応させることにより作製されること

を特徴とする請求項68の金属空気電池。

70. 前記高分子過フルオロ前駆高分子が過フルオロ・アルキレン酸化物から成ることを特徴とする請求項69の金属空気電池。

71. 前記重合可能な末端基がヒドロキシ基、カルボキシ基、塩化カルボキシ、アミン、アクリル酸エステル、メタクリル酸塩、ビニル基、又はエステル官能基から構成される群から選ばれることを特徴とする請求項70の金属空気電池。

72. 水蒸気に優先して酸素を選択的に輸送するための金属空気電池であって、前記金属空気電池は、

ケースであって、前記ケース内へ気体を導入し且つ前記ケースから気体を放出するための負極開口を有するものと、

前記負極開口に近接して配置された空気負極と、

前記ケース内に置かれた正極と、

前記ケース内に置かれ前記空気負極及び前記正極と接触する水溶媒電解質と、

水蒸気に優先して酸素を選択的に輸送するための選択的透過性膜であって、前記負極開口を通じて前記ケース内に導入されまたは前記ケースから放出される気体が選択的透過性膜を通過するように前記負極開口に相対的に配置されたものとを具備し、

前記選択的透過性膜が0.01～10 $\mu$ mの範囲内の厚さを有する架橋した高分子過フルオロ化合物の自立性層から成ることを特徴とする金属空気電池。

73. 前記高分子過フルオロ化合物の層は、重合可能な末端基を有する高分子過フルオロ前駆高分子の被膜を基板に塗布し、前駆高分子を架橋するために基板薄膜に付着した前駆高分子を硬化処理し、且つ硬化した過フルオロ前駆高分子を取り出すことによって作製されるものであることを特徴とする請求項72の金属空気電池。

74. 高分子過フルオロ前駆高分子が過フルオロ・アルキレン酸化物から成ることを特徴とする請求項72の金属空気電池。

75. 前記重合可能な末端基がヒドロキシル基、カルボキシル基、塩化カルボキシル、アミン、アクリル酸エステル、メタクリル酸塩、ビニル基、又はエステル官能基

から構成される群から選ばれることを特徴とする請求項73の金属空気電池。

76. 前記選択的透過性膜は、酸素透過係数が少なくとも  $1 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{cmHg}^{-1}$  であり水蒸気に対する酸素の透過選択率が少なくとも3であることを特徴とする請求項72の金属空気電池。

**【発明の詳細な説明】**

水蒸気に優先して酸素を選択的に輸送するための膜及び前記膜を備えた金属空気電気化学電池

**技術分野**

本発明は或る種の気体に対して選択的な透過性を示す膜に関し、特に水蒸気よりも酸素に対して透過性の高い膜に関する。本発明は金属空気電気化学電池及び金属空気電池内の水分含有量の制御に付いても関係する。

**発明の背景**

金属空気電気化学電池は、比較的軽量の電源を提供するために、電気化学反応の反応物質として周囲の空気からの酸素を利用する。一般的に言って、金属空気電池は水溶媒電解質によって隔てられた空気透過性の負極と金属の正極とを備えている。例えば、亜鉛-空気電池の稼動中においては、周囲の空気からの酸素が負極で水酸化物に変換され、亜鉛は正極で酸化されて水酸化物イオンと反応し、水と電子が放出されて電気エネルギーを供給する。

唯一回の放電サイクルだけ使用できる電池は一次電池と呼ばれ、再充電可能で多数回の放電サイクルに対して使用できる電池は二次電池と呼ばれる。電氣的に再充電可能な金属空気電池は、電池の正極と負極の間に電圧を

かけ電気化学的反應を逆行させて再充電する。再充電時には、電池は空気透過性負極を通して酸素を大氣中に放出し、正極は放電時に形成された金属酸化物を元の金属に還元することによって再生される。

金属空気電池に伴う一つの問題は、周囲環境の相対湿度と電池内部の相対湿度との差が金属空気電池を故障させる可能性があることである。周囲の湿度が金属空気電池の平衡相対湿度より高い場合は、金属空気電池は負極を通じて空気から水を吸収し、フラッディング(flooding)と呼ばれる状態になって故障する。フラッディングは電池が漏電する原因となることもある。周囲の湿度が金属空気電池の平衡相対湿度より低い場合は、電池は空気負極を通じて電解質から水蒸気を放出し、ドライ・アウト(drying out)が原因となって故障する。金属空気集合電池が使用される環境では大部分の故障はドライ・アウトによって起こる。

ドライ・アウト及びフラッディングは、金属空気一次電池よりも金属空気二次(再充電可能)電池に対して一層重要な問題である。周囲環境の湿度が一回の充放電サイクルで電池をフラッディング又はドライ・アウトさせるには不十分であっても、一連の充放電サイクルによる水の得失の集積が金属空気二次電池の早すぎる故障の原因となりうる。

従って、負極に供給される酸素の量は電池に要求される電力を発生するのに十分であるが、負極が曝される空

気の量はフラッディング又はドライ・アウトによって電池が短期間に故障するほど十分にならぬように、金属空気電池の空気負極が空気に曝らされるのを制御することが望まれてきた。金属空気電池の空気負極を空気に曝すのを制御するために、電池ケース構造及び空気管理体系が空気負極を空気に曝すのを制限するために開発されてきた。

金属空気電池の水蒸気含有量を制御する一つの手段は空気管理装置の使用によるものである。ある空気管理装置では、一連の金属空気電池が入ったハウジングの決められた寸法の開口と空気溜まりを備えた系を通して送風機が空気を供給する。電池の空気負極の空気への曝露は送風機による空気の供給速度とハウジング内の空気溜まりと開口の寸法によって制御される。このような管理法は金属空気電池の水含有量の制御に効果的であったが、しかし、空気-気密封止の必要性及び、適正な量の空気を電池に供給するための適正な部品寸法公差の必要性によって、製造するのに比較的費用のかかるものである。

もう一つの金属空気電池内の水蒸気量を制御する方法は、空気負極の近くに置かれた微少多孔質材料の薄層などの膜を用いるものである。膜中の気孔は電池の水蒸気の流出入を制限するために、空気負極の空気への曝露を制御する。

金属空気電池の水含有量制御するための更にもう一つの項目は、空気負極を穴の空いた遮蔽物で覆い、空気負

極の近傍に空気溜まりを形成することである。電池から十分な電力を産出するため空気負極へ十分な量の空気を供給するが、しかしフラッディング、ドライ・ア

ウト、又は汚染による電池の早期故障を防ぐため空気負極が曝される空気の量を制限するように、遮蔽物中の開口の寸法が決められ且つ遮蔽物を横切って分布されている。このような配置は電池の水蒸気含有量を制御するのにある程度効果的であるが、更に効果的な制御が望まれている。

従って、電池の水含有量のより高度な制御の手段を備えた金属空気電池に対する必要性が存在する。

#### 発明の要約

この発明は、水蒸気に優先して酸素を選択的に輸送するための透過性膜を提供することによって、上記技術課題を解決するものである。膜は気体透過性基板薄膜及び基板上の高分子過フルオロ化合物の層から構成される。高分子過フルオロ化合物は高分子のバックボーンに共有結合した酸素を有し、更に詳しくはポリエーテルのバックボーンを有している。膜は水蒸気よりも酸素に対してより透過性が高い。酸素は高分子過フルオロ化合物に溶解し膜の他端まで通過するので、膜を透過する。一方水蒸気は、高分子過フルオロ化合物に僅かしか溶解しないので、膜を非常に低い速度で透過する。高分子過フルオロ化合物は疎水性である。

本発明は上述した選択的透過性膜を備えた金属空気電

池を包含している。金属空気電池は、気体を取り入れ且つ放出するための負極開口を有するケース、ケースの負極開口の近傍に置かれた空気負極、ケース内に置かれた正極、ケース内に入れられ空気負極と正極に接している水溶媒電解質、及び選択的気体透過性膜を備えている。選択的気体透過性膜は、負極開口を通じてケース内に導入されケースから放出される気体が選択的気体透過性膜を介して空気負極に至るように、負極開口に配置されている。選択的気体透過性膜は、周囲の空気から十分な酸素を空気負極へ透過させて電池に電力を供給させるが、電池から放出され又は電池に導入される水蒸気のを速度を制限するように膜を通した水蒸気の通過を制限する。結果として、金属空気電池はドライ・アウト又はフラッディングによっては故障しにくくなり、繰り返し寿命が増大する。

過フルオロ化合物は、望ましくは過フルオロ・ポリアルキレン酸化物である。適切な過フルオロ・ポリアルキレン酸化物は、例えば、ポリ過フルオロ・プロピ

レン酸化物の過フルオロ・ホルムアルデヒド共重合体である。発明の特別の実施態様によれば、過フルオロ化合物は基板薄膜上で架橋され、過フルオロ化合物の層は $0.001 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度に非常に薄くできる。架橋されていないときは、過フルオロ化合物層は望ましくは約 $1.0$ から約 $25 \mu\text{m}$ の厚さを有する。本発明の更にもう一つの実施態様では、選択的气体透過性膜は基板薄膜に共有結

合した過フルオロ化合物の単分子層である場合もある。更にもう一つの本発明の実施態様によれば、選択的气体透過性膜は架橋されたときは自立性(基板薄膜なし)である。

气体透過性基板薄膜は望ましくは酸素透過性基板であり、更に望ましくは約 $5 \mu\text{m}$ 以下の気孔の寸法を有する多孔質高分子膜である。多孔質高分子膜は高分子過フルオロ化合物で満たされた複数個の気泡を有するものが適している。適切な多孔質高分子膜は、 $0.1$ から $1.0 \mu\text{m}$ の気孔寸法を有する微小多孔質膜、及び更に小さい気孔寸法を有する限界濾過膜を含んでいる。適切な微小多孔質高分子膜は、微小多孔質ポリプロピレン膜のような微小多孔質ポリオレフィン膜である。もう一つの適切な多孔質高分子膜は、ポリエーテル・スルホン非対称限界濾過膜である。望ましくは、基板と高分子過フルオロ化合物とを含む選択的气体透過性膜全体の厚さは $0.25 \text{mm}$ である。

従って、本発明の目的は水蒸気に優先して酸素を選択的に輸送する膜を提供することである。

本発明のもう一つの目的は、水含有量に対する高度な制御手段を備えた金属空気電気化学電池を提供することである。

更にもう一つの本発明の目的は、繰り返し寿命の増大した金属空気電気化学電池を提供することである。

本発明の他の目的、特徴、及び利点は、以下の詳細な説

明、図面、及び特許請求の範囲から明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

図1は本発明の一実施態様にしたがって作成した金属空気電池の俯瞰図である。

図 2 は図 1 に示した金属空気電池の部分断面立面図である。

図 3 は選択的透過性膜を説明するための図 1 に示した金属空気電池のケースの一部の平面図である。

#### 発明の詳細な説明

上に要約したように、本発明は、高分子過フルオロ化合物の層から成り水蒸気に優先した酸素の選択的輸送を示す透過性膜を包含する。本発明は更に、電池が水分含有量に対する高度な制御手段を有するような膜を備えた金属空気電気化学電池も包含している。本発明の実施態様を以下詳細に説明する。

金属空気電池 10 が図 1 及び 2 に示されており、電池ケース 20 内に配置された正極 12、空気負極 14、セパレータ 16、電解質、及び選択的透過性第一膜 18 から一般的に構成される。図 1 では、電池は負極 14 が正極 12 の上にあるような向きに置かれている。図 2 では、電池 10 は正極 12 が負極 14 の上にあるように反転されている。通常の稼動においては電池は望ましくは正極

12 が 14 の上になるような向きに置く。

金属空気電気化学電池 10 は再充電可能電池で、二つの動作モードを有するのが望ましい。第一のモードは放電モードで、酸素が空気負極 14 で消費されて電気が産出される。第二のモードは再充電モードで、負極で酸素が生成し電池から放出されて、電気エネルギーが蓄積される。

正極 12 は金属空気電気化学電池での使用に適した正極ならどのようなものでもよい。一般的に言えば、正極 12 は金属電流集電体に接続された正極性材料から構成される。適切な正極が米国特許 5,506,067 に開示され、その開示内容は明確にこの発明に引用し取り入れてある。

一般的には、正極 12 の正極性層は電気化学電池の稼動条件で酸化して電気エネルギーを産出する、固体の非粒子性金属の薄板が望ましい。適切な金属は亜鉛、アルミニウム、マグネシウム、リチウム、鉄、カドミウム、及び鉛である。電流集電体は電池の放電時に産出される電気を伝導することが出来るが、電池の放電時に酸化されない金属を含んでいる。電流集電体に適した金属は銅、ニッケル、錫、チタン、又は銀等の非腐食性金属である。電流集電体は望ましくは銀の箔

である。図1に示すように正極12の電流集電体は電池ケース20から負荷へ電氣的接続のために延びたリード線22を有している。

負極14は金属空気電気化学電池での使用に適した負

極であればよいが、開示内容を明確にこの発明に引用して取り入れた米国特許番号3,977,901、5,306,579及び5,506,067で開示されているように、気体-透過性、液体-非透過性、耐濡れ性を有する層に直接付着させた活性層を含んだ、多孔質薄板型負極であることが望ましい。しかし一般的に言って、負極14の活性層は負極の電解質側を形成し、電解質と接し、活性炭素の触媒化粒子とポリテトラフルオロエチレンのような疎水性高分子の粒子とから構成される。耐濡れ性を有する層は負極14の空気側を形成し、カーボン・ブラック粒子とポリテトラ・フルオロエチレン粒子の混合物を含んでいる。負極14は更に電池10を正極端子へ接続するために延びたリード線23を有する金属の電流集電体を含む。適切な電流集電体は、ニッケル、錫、又はチタンで作った細かい目の金属網、エキスパンド・メタル、及び孔明き金属薄板を含む。

適切な電解質はLiOH、NaOH、KOH、CsOH又は類似物のような第一族金属の水酸化物を含む水溶媒電解質である。

電池ケース20の中で正極12と負極14の間に配置されたセパレータ16は、電極が互いに直接電氣的に接触して電池を短絡しないように、電池の正極と負極を分離する。セパレータ16はまた、電解質の電極との接触を維持するために、電解質を吸収したり吸い上げたりする。適切なセパレータ体系は米国特許5,506,067

に開示されており既に引用文献として取り入れている。一般的には、セパレータ16は不織高分子ウェブのような濡れ性があり且つ耐酸化性がある材料の複数の層を含む。セパレータ16は電解質の流動は許すが、セパレータの少なくとも一層は正極12からの金属イオン及び化合物を正極のところに保持して、金属空気電池の他の成分から分離する。

電池ケース20は長方形の箱形又は角柱状外殻24から成る。外殻24は実質



的に長方形の第一の部材25と実質的に長方形の第二の部材26から成り、何れも盆の形をしている。第一の部材25は第二の部材26に一本の合わせ目28に沿って溶接され角柱形状を形成する。正極12は第一の部材25に最も近く配置され、負極14は第二の部材26の最も近くに配置される。望ましくは、ケース20は軽くて且つ電解質に曝されたとき腐蝕されないポリプロピレンのような材料で作られる。

ケース外殻24の第一の部材25は、平板状で長方形の正極パネル30と正極パネルから正極パネルの端部に沿って垂直に延びている四枚の側壁32とから成っている。図2にもっとも良く示されているように、ケース外殻24の第一の部材25は、ケース20の第一の部材25と一体になっていてそこから内側に延びる複数のスペーサ34を、正極パネル30の周辺部の周りに備えている。スペーサ34は互いに間隔が空いており、電池10の正極12を第一の部材25から隔てている。

第一の部材25の正極パネル30は電池ケース20から気体を放出するための一つ又はそれ以上の通気孔36を有している。適切な通気孔36は明確にこの発明に引用して取り入れた米国特許5,362,577に開示されている。

長方形支持体38は電池ケース20内部の周囲に詰め込まれている。セパレータ16と負極14は長方形支持体38の内部に広がっている。第二の気体透過性膜40は電池ケース20と長方形支持体38の間に隙間なく詰め込まれている。第二の膜40は気体一透過性で液体一非透過性の膜であるが、第一の気体透過性膜18の一部を構成している高分子過フルオロ化合物は含んでいない。この第二の膜40は負極14の空気側を横切って広がっており、負極からの空気の出入りは許すが、電池ケース20内の電解質は封止する。第二の膜40に適した材料は、Connecticut州New Haven市のFuron部門から入手できるパイプテープ(pipetape)級テフロン(商標)である。

ケース外殻24の第二の部材26は、長方形の負極パネル42と負極パネルの端部から垂直に延びている四枚の側壁44とから成っている。負極パネル42は、空気負極から隔てられ且つそれを覆って広がっている遮蔽部材46を任意に含

むことがある。ケース20の第二の部材26は、遮蔽部材46を取り囲み且つ負極14を通過して電池ケース20からの気体を導入・放出するための開口部50を規定している、第一の周辺肩部48を有す

る。ケース20の第二の部材26は第一の周辺肩部48の内側に、水蒸気に優先して酸素を選択的に輸送する第一の選択的気体透過性膜18を搭載するため負極14から間隔を置いた、第二の周辺肩部52を有する。遮蔽部材46とケース20の第二の部材26の残りの部分が、負極14に隣接する空気プレナム54を規定するハウジングを形成する。第一の気体透過性膜18は空気プレナム54を二つの部分に分け、一つは負極14に隣接し、他方は遮蔽部材46に隣接する。

遮蔽部材46は、第一の気体透過性膜18とケースの負極開口50を通して負極に酸素を供給する空気プレナム54の中へ、空気を流入させる。遮蔽部材46は電池から十分な電力が産出されるように空気プレナムに十分な空気を流入させるが、しかし、第一の気体透過性膜18と協力して、フラッディング、ドライ・アウト、又は汚染による早期の故障を防ぐため、空気負極の湿気や汚染物質への曝露を最少にするように空気負極の空気への曝露を制限する。適切な遮蔽部材は米国特許5,328,777に開示されており、開示内容は明確にこの発明に引用して取り入れた。遮蔽部材46は負極14の水蒸気への曝露を制御する役に立つけれども、この遮蔽部材は選択可能であって第一の膜18が負極を覆う最外層の保護膜と成るように削除してしまうこともできる。

第一の気体透過性膜18は高分子過フルオロ化合物から成る薄い長方形の板で、水蒸気よりも酸素に対して透

過性が高い。これは酸素が水蒸気よりも高分子過フルオロ化合物に溶解性が高いからである。酸素は、その分圧に駆動されて、高分子過フルオロ化合物に溶解し、膜中を片側から他方へ通過する。

第一の気体透過性膜18は電池ケース20の第二の部材26の中に配置される。第一の気体透過性膜18は長方形で、熱可塑性接着剤又はその他の方法で第二の部材26の第二の周辺肩部52に接着され、負極14と負極開口50を完全に

覆って広がり、負極を通して電池10を出入りする気体が第一の膜を通過せざるを得ないようにになっている。第一の気体透過性膜18が水蒸気の通過を妨げるので、第一の気体透過性膜は電池がドライ・アウトしないように電池10内に水蒸気を保持し、電池をフラッディングから守るため水蒸気が電池に入るのを防ぐ。従って、第一の膜18は電池の繰り返し寿命を増大させる。

第一の実施態様によれば、第一の気体透過性膜18は微小多孔質高分子基板上の液体高分子過フルオロ化合物から成り、それ故支持された液体膜と呼ばれる。第一の実施態様の液体高分子過フルオロ化合物は架橋されていない。しかし、第二の実施態様によれば、第一の気体透過性膜18は多孔質高分子限界濾過膜基板上の、架橋された高分子過フルオロ化合物から構成される。過フルオロ化合物が架橋されているので、この第二の実施態様における過フルオロ化合物の層は非常に薄くすることが出

き、第一の実施態様の厚くて架橋されていない過フルオロ化合物の層よりも大きな速度で酸素を透過させる。更に第三の実施態様によれば、第一の気体透過性膜は多孔質高分子限界濾過膜基板に共有結合された過フルオロ化合物の単分子層を含む。この第三の実施態様における過フルオロ化合物の単分子層も非常に薄い。更に第四の実施態様によれば、選択的透過性膜は架橋した高分子過フルオロ化合物の一層のみを含み、基板を含まない。この第四の実施態様は、比較的高価な微小多孔質及び限界濾過基板を避けている。これらの四つの実施態様に付いて以下で更に詳細に説明する。

選択的透過性膜18の第一の実施態様に適した基板は、酸素透過性で5  $\mu$ m未満の小孔寸法を有するものである。特に適切な基板は、微小多孔質ポリエチレン又はポリプロピレン膜、及び高分子限界濾過膜のような、多孔質ポリオレフィン不織膜を含む。微小多孔質膜は約0.1から約1.0  $\mu$ mの気孔寸法を有し、限界濾過膜は0.1  $\mu$ m未満の気孔寸法を有する。適切な高分子不織材料は、North Carolina州Charlotte市のHoechst Celanese社から入手できるCelgard 2400又は2500微小多孔質ポリプロピレン膜を含んでいる。望ましくは、高分子過フルオロ化合物を含む溶液中に膜を浸漬したりして、膜中の気孔を高分子過フルオロ化合物

で充填するとよい。溶液は、噴霧、ロール・コーティング、真空塗膜、熱又はプラズマ蒸着、のような他の方法によって適用することもできる。

選択的透過性膜 18 の第一の実施態様に適した高分子過フルオロ化合物は、高分子のバックボーンに共有結合した酸素を有し、過フルオロ・ポリアルキレン酸化物を含む。特に、分子量 6600 のポリ過フルオロ・プロピレン酸化物の過フルオロ・ホルムアルデヒド共重合体が適切な過フルオロ・ポリアルキレン酸化物であり、Wisconsin州Milwaukee市のAldrich Chemical社から入手できる。他の適切な高分子過フルオロ化合物は、ポリ過フルオロ・プロピレン酸化物、ポリ過フルオロ・エチレン酸化物、ポリ過フルオロ・オキシ・テトラメチレン、及びそれらの過フルオロ化合物との共重合体を含む。市場で入手できる特に適した過フルオロ化合物は、New York州Ontario市のScientific Polymer Products社から入手できるポリヘキサフルオロ・プロピレン酸化物、及びDelaware州Wilmington市のDupont社から入手できる商品番号 1514、1618、及び 16256 KRYTOX 過フルオロ・アルキルエーテルを含む。

第一の実施態様に基づいて作製した第一の気体透過性膜 18 の全体の厚さは 0.25 mm 未満で、高分子過フルオロ化合物層の厚さは  $25\ \mu\text{m}$  未満なので、電池 10 の放電を維持するのに十分な速度で、且つ再充電時に電池から酸素を放出するのに十分な速度で、酸素が膜を通過することが出来る。望ましくは、高分子過フルオロ化合物層の厚さは 1.0 から  $25\ \mu\text{m}$  の間の範囲内である。

上述した実施態様に基づいて作製した選択的透過性膜を、膜を通しての酸素と水蒸気の透過係数を測定する試験に供し、各膜の一方の面（これを供給側と呼ぶ。）を組成の分かった湿った空気に曝して、気体が膜を反対側の面（これを透過側と呼ぶ。）へ透過する速度を監視した。気体が膜を透過する速度を気体の透過係数と呼ぶ。膜を通る酸素と水蒸気の透過係数は、各気体の駆動力である分圧及び膜の面積によって規格化した。次いで膜の選択率を酸素の透過係数と水蒸気の透過係数との比をとって計算した。上述した第一の実施態様に基づいて作製した選択的透過性膜は、少なくとも  $1 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{cmHg}^{-1}$  の酸素透過係数と、

1を超える酸素／水蒸気選択率を示した。第一の実施態様により作製した膜の大多数は3から5の間の酸素／水蒸気選択率を示した。

選択的透過性膜18の第一の実施態様は水蒸気に優先して酸素に対して選択的に透過性ではあるが、ある用途では酸素の更に大きい透過率を必要とすることがある。これは高分子過フルオロ化合物のより薄い層を用いることで達成できるが、液体高分子過フルオロ化合物の層は薄すぎると欠陥や孔が発生することがある。従って、選択的透過性膜18の第二の実施態様は、微小多孔質高分子基板上の架橋した高分子過フルオロ化合物を含む。過フルオロ化合物が架橋されるか、又は硬化されるので、過フルオロ化合物の層は固体で耐久性があり、孔のような欠陥を生じないで非常に薄くすることが出来る。

第二の実施態様にしたがって作製した第一の気体透過性膜18全体の厚さは0.25mm未満で、高分子過フルオロ化合物層の厚さは0.01~10 $\mu$ mの範囲内である。望ましくは、第二の実施態様に置ける高分子過フルオロ化合物層の厚さは0.05~5 $\mu$ mの範囲内である。

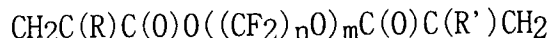
選択的透過性膜の第二の実施態様に適した基板は、第一の実施態様に適したものを含む。第二の実施態様に特に適した基板はポリエーテル・スルホン非対称性限界濾過膜である。

第二の実施態様に適した高分子過フルオロ化合物は、過フルオロ化合物が基板薄膜上で前駆高分子を架橋して基板上の過フルオロ化合物を固定するため硬化できるような重合可能な末端基を持つ高分子過フルオロ前駆高分子を含む。

高分子過フルオロ前駆高分子は、望ましくは重合可能な末端基を持つ過フルオロ・アルキレン酸化物から成る。架橋に適した末端基は、ヒドロキシル基、カルボキシル基、塩化カルボキシル、アミン、アクリレート、メタクリレート、ビニル基、又はエステル官能基を含む。架橋可能な末端基を持つ高分子過フルオロ化合物は末端戴帽と表現され、光開始剤の存在下での紫外線又は電子線硬化、熱硬化、又は界面重合等の方法で硬化処理して高分子を架橋できる。

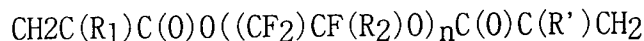
第二の実施態様を作製するための効果的に末端戴帽過

フルオロ前駆高分子の一例は、次の化学式Aを有するポリ(過フルオロアルキル)エーテル・ジアクリレート又はジメタクリレートを含む：



ここで、RとR'は独立にH又はCH<sub>3</sub>の間を変化でき、下付き文字nは1と5の間を変化でき、下付き文字mは過フルオロ化された部分の分子量が500と50,000の間になるように変化できる。

第二の実施態様を作製するための効果的に末端戴帽(end capped) 過フルオロ前駆高分子のもう一つの例は、次の化学式Bを有するポリ(過フルオロアルキル)エーテル・ジアクリレート又はジメタクリレートを含む：



ここで、R<sub>1</sub>とR'は独立にH又はCH<sub>3</sub>の間を変化でき、R<sub>2</sub>はH、CH<sub>3</sub>、又はCF<sub>3</sub>であり、下付き文字nは過フルオロ化された部分の分子量が500と50,000の間になるように変化できる。

第二の実施態様を作製するための効果的な末端戴帽過フルオロ前駆高分子の更に別の例は、次のものを含む：

a. FLUOROLINK C New Jersey州Morristown市のMontedison

Group社Ausimont部門から入手できる過フルオロ・ポリエーテル・カルボン酸、化学式は $\text{HOOC}-\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2-\text{COOH}$ ;

b. FLUOROLINK T Morristown市のMontedison Group社Ausimont部門から入手できるヒドロキシ・過フルオロ・ポリエーテル、化学式は $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ ;

c. KRYTOX 157FSL Dupont社から入手できる過フルオロ・ポリエーテル・モノカルボン酸；

d. FOMBLIN MF 300 Ausimontから入手できる；

c. FOMBLIN MF 407 Ausimontから入手できる

選択的透過性膜18の第二の実施態様は、液体の過フルオロ前駆高分子を浸漬又は噴霧で微小多孔質基板に適用し、次いで前駆高分子を架橋させるため基板上で前駆高分子を硬化処理して作製する。望ましくは、基板の気孔は硬化処理工程

の前に前駆高分子で充填される。この高分子は、前駆高分子にベンゾフェノンのような光開始剤が添加されているときは、紫外線照射によって硬化できる。高分子は、塗膜した基板を電子線で処理して硬化することも出来る。代わりに、熱硬化のようなその他の硬化手段も利用できる。しかし、基板上の前駆高分子の特に望ましい方法は界面硬化処理であり、前駆高分子を被覆した膜を硬化剤及び前駆高分子と溶解性のない溶媒を含む溶液に浸漬すること、硬化溶液から被覆した基板を取り出すこと、膜を更に溶媒で洗うこと、及びアセト

ン、N-メチル・ピロリドン、Ausimontから入手可能なPerfluorosolv、のような適切な溶媒で残留している液状(未硬化の)前駆高分子を膜から除去すること、を含んでいる。結果として得られる膜は、基板上に固体過フルオロ高分子の非常に薄い膜を具備している。

界面重合で用いるのに適した前駆高分子と溶解性のない溶媒はヘプタンとヘキサンを含み、適した硬化剤はトルエン・ジイソシアナート、トリメゾイル・トリクロリド、n-ブチル・トリクロロ・シラン、n-ブチル・トリメトキシ・シラン、ジ-n-ブチル・ジクロロ・シラン、及びセバコイル・ジクロリドを含む。

本発明の第三の実施態様においては、高分子過フルオロ化合物の非常に薄い単分子層が非常に小さい気孔を有する膜の表面に共有結合によって付着している。そうすることで、一部重なり合う高分子過フルオロ化合物の網状組織、即ち高分子の連続的網状組織を形成することが出来る。十分小さな気孔を有する膜に共有結合されると、高分子過フルオロ化合物は小さな気孔の壁に付着してそれと一部重なり合う。しかし、気孔が大き過ぎると、高分子過フルオロ化合物の単分子層は一部重なり合うことが出来ず、高分子の連続的な網状組織は出来ない。高分子過フルオロ化合物の水蒸気に優先する酸素の選択率を膜に与えるのに、高分子過フルオロ化合物の連続的な網状組織が必要である。

高分子過フルオロ化合物の共有結合による付着に適し

た基板は、種々さまざまな非対称限界濾過膜を含む。特に適した基板は、膜鑄造溶液の中にヒドロキシル基を持った高分子(多糖類などの)を含ませることによっ

て親水性にした、ポリエーテル・スルホン非対称限界濾過膜である。膜の中にヒドロキシル基を持つ高分子を含ませることは、単に膜を親水性にするだけでなく、高分子過フルオロ化合物を更にその後に付着させる時、容易に付加でき且つ反応性の高い部分(即ちヒドロキシル基)も亦提供する。

この実施態様に適した高分子過フルオロ化合物は、一つの反応性末端基を有する高分子過フルオロ化合物を含んでおり、化合物は膜上の反応基に共有結合で付着することが出来る。高分子過フルオロ化合物は、望ましくは一つの反応性末端基を有する過フルオロ・アルキレン酸化物から成る。適切な反応性末端基は、ヒドロキシル基、カルボキシル基、塩化カルボキシル、アミン、アタリル酸エステル、メタクリル酸塩、ビニル基、又はエステル官能基を含む。

この第三の実施態様によって膜を作製するのに適した単官能基末端-戴帽過フルオロ・アルキレン酸化物は、Dupont社から入手できるKrytox 157 FSL、Krytox 157 FSM、及びKrytox 157 FSHを含み、これらは全て末端がモノカルボキシル基の過フルオロ・アルキル・エーテル化合物で、平均分子量がそれぞれ2500、5000、及び7500である。

選択的透過性膜18の第四の実施態様は、基板なしで作製されるが、第二の実施態様を作製するのに用いたのと同じ過フルオロ前駆高分子を用いて作製される。過フルオロ前駆高分子はベンゾフェノンなどの紫外線光開始剤と混合され、前駆高分子混合物の薄い被膜がガラス板のような成膜面に塗布され、次いで赤外線によりその層を曝して硬化される。その代わりに、前駆高分子の層は電子線による処理でも硬化できる。硬化した層は固体の膜を形成し、成膜面から剥がして金属空気電池に組み込まれる。自立性膜は、硬化した膜の可撓性を高めるため可塑剤を含んでも良い。ポリ(過フルオロ・プロピレン酸化物)-ポリ(過フルオロ・ホルムアルデヒド)共重合体などの過フルオロ・ポリアルキレンが適切な可塑剤で、前駆高分子混合物へ前駆高分子の重量で約50%まで添加できる。望ましくは、第四の実施態様の自己-支持(self-supporting)高分子過フルオロ膜の厚さは、0.05~5.0 $\mu$ mの範囲である。自立性膜の厚さは、膜を作るのに用いる溶媒中の前駆高分子の濃度を調整することによって変えることが出来る。



以下の実施例は本発明の特別な実施態様を開示し、当業者に本発明を実施する方法を教えることを意図している。

#### 実施例 1

選択的透過性膜が第一の実施態様に従って作られた。North Carolina州Charlotte市のHoechst Celanese社から入手でき

るCELGARD 2500膜を三枚の試片に切り、各試片はそれぞれ別に35℃で、液体のそれぞれ分子量MW 6600、3200、及び1500を持つポリ過フルオロプロピレン酸化物の過フルオロ・ホルムアルデヒド共重合体(PFPO)に接触させ、膜試片を濡らした。三枚の試片を容器中に置いて、容器を10mmHgまで排気した。この工程は膜の気孔から残留空気を除去し、気孔を液体高分子で充填する。膜試片を容器から取り出し、過剰な液体高分子を除去するため布で吸い取った。

それぞれ異なる分子量の液体高分子を含む膜試片は、水蒸気を含む空気を膜試片の供給面に沿って流し、試片に入る供給流と試片から出る透過流の中の酸素、窒素、及び水蒸気の濃度を測定することにより、酸素、窒素、及び水蒸気の透過率を試験した。標準的ガス・クロマトグラフィー技術を使って供給流と透過流両方の気体の濃度を測定した。

即ち、膜試片(2インチの円盤)を透過試験用セルにステンレス鋼の網で支持して配置した。セルはOリングで封止し50℃の試験装置内に配置した。一定の圧力、流速、及び既知の組成の酸素、窒素、及び水蒸気の湿った空気を、セルの供給側の通気孔を通じ膜面を横切って流した。気体は膜を選択的に透過し、ヘリウムの流れによって一掃されガスクロマトグラフィー装置へ分析のため輸送された。酸素、窒素、及び水蒸気の透過係数を、供給及び透過流両方の気体の濃度と圧力に基づいて計算

した。気体の組み合わせに対する選択率は、個々の透過係数の比として表わした。結果は表1に示されており、透過係数(p)は $\text{cm}^3\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{cmHg}^{-1}$ の単位を持つ。

表 1

膜	供給圧力	透過係数			選択率	
		P(H <sub>2</sub> O)	P(O <sub>2</sub> )	P(N <sub>2</sub> )	O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
Celgard2500 内に PFPO(MW6600)	276kPa (40psig)	$1.3 \times 10^{-7}$	$5.1 \times 10^{-7}$	$3.7 \times 10^{-7}$	3.9	1.4
Celgard2500 内に PFPO(MW3200)	276kPa (40psig)	$3.4 \times 10^{-7}$	$9.5 \times 10^{-7}$	$6.8 \times 10^{-7}$	2.8	1.4
Celgard2500 内に PFPO(MW1500)	276kPa (40psig)	$2.8 \times 10^{-7}$	$8.6 \times 10^{-7}$	$5.2 \times 10^{-7}$	3.1	1.6
Celgard2500	276kPa (40psig)	$1.3 \times 10^{-2}$	$1.3 \times 10^{-2}$	$1.3 \times 10^{-2}$	1.0	1.0

## 実施例 2

選択的透過性膜は第二の実施態様に従って作られる。FLUOROLINK T過フルオロ前駆高分子の1mlを、30cm<sup>2</sup>のMemtec非対称ポリスルホン分子量100,000以下の限界濾過膜に、膜が半透明になるまで薄く塗り広げる。濡れた膜をガラス板に載せてガラス製の真空ベル・ジャー内に配置し、膜の気孔から全空気を抜き取り空気をFLUOROLINK T液で置換するため、ベル・ジャーを60分真空排気する。FLUOROLINK Tで濡れた膜は、トルエン・ジイソシアナート硬化剤の10%ヘプタン溶液中に、前駆高分子を硬化するため、室温で60分浸漬した。硬化した膜は硬化溶液から取り出し、ヘプタンで洗浄し、

次いで残留する未硬化の前駆高分子を全て取り除くためアセトンで洗浄する。結果として得られる膜は、固体過フルオロ高分子の非常に薄い層を含み、水蒸気に優先して酸素を選択的に透過する。

## 実施例 3

選択的透過性膜は、第三の実施態様に従ってKrytox 157 FSHを塩化チオニルと反応させ、Krytox 157 FSHの反応性酸性塩化物誘導体を作ることにより作製される。この反応性酸性塩化物誘導体の1mlを、30cm<sup>2</sup>のヒドロキシル基を持つ親水性非対称ポリスルホン分子量100,000以下の限界濾過膜に、膜が半透明になるまで薄く塗り広げる。濡れた膜をガラス板に載せてガラス製の真空ベル・ジャー内に配置し、膜の気孔から全空気を抜き取り空気をKrytox 157 FSHの酸性

塩化物で置換するため、ベル・ジャーを60分真空排気する。濡れた膜は次いで真空加熱炉中に配置し、80℃の低真空中に2時間保持する。次いで反応が完了した膜を取り出しPerfluorosolv溶媒で洗浄し、次いで残留する未硬化の前駆高分子を全て取り除くためアセトンで洗浄する。結果として得られる膜は、限界濾過膜の気孔壁表面に共有結合で付着した高分子過フルオロ化合物の単分子層を含み、水蒸気に優先して酸素を選択的に透過する。

#### 実施例4

選択的透過性膜は、第四の実施態様に従って作られる。1mlのポリ過フルオロ・プロピレン酸化物のジメタクリル酸塩を、8.9mlのAusimontから入手できるPerfluorosolv溶媒、及び遊離基光開始剤として0.1gのAldrichから入手できるベンゾフェノンを含む溶液中に溶解する。その溶液の薄い膜をガラス板上に鋳造ナイフを用いて鋳造する。ガラス板は、薄膜剥離剤としてMassachusetts州Newton市のNorton社から入手できる、Fluoroglide噴霧剤で前処理する。薄膜は次いで水銀アーク灯(100W)からの紫外線に20分曝露して硬化する。硬化した膜は未硬化前駆高分子を全て除去するためPerfluorosolで洗浄し、次いで未反応ベンゾフェノンを全て取り除くためにアセトンで洗浄する。膜は注意してガラスから剥がされて、水蒸気に優先して酸素を選択的に透過する。

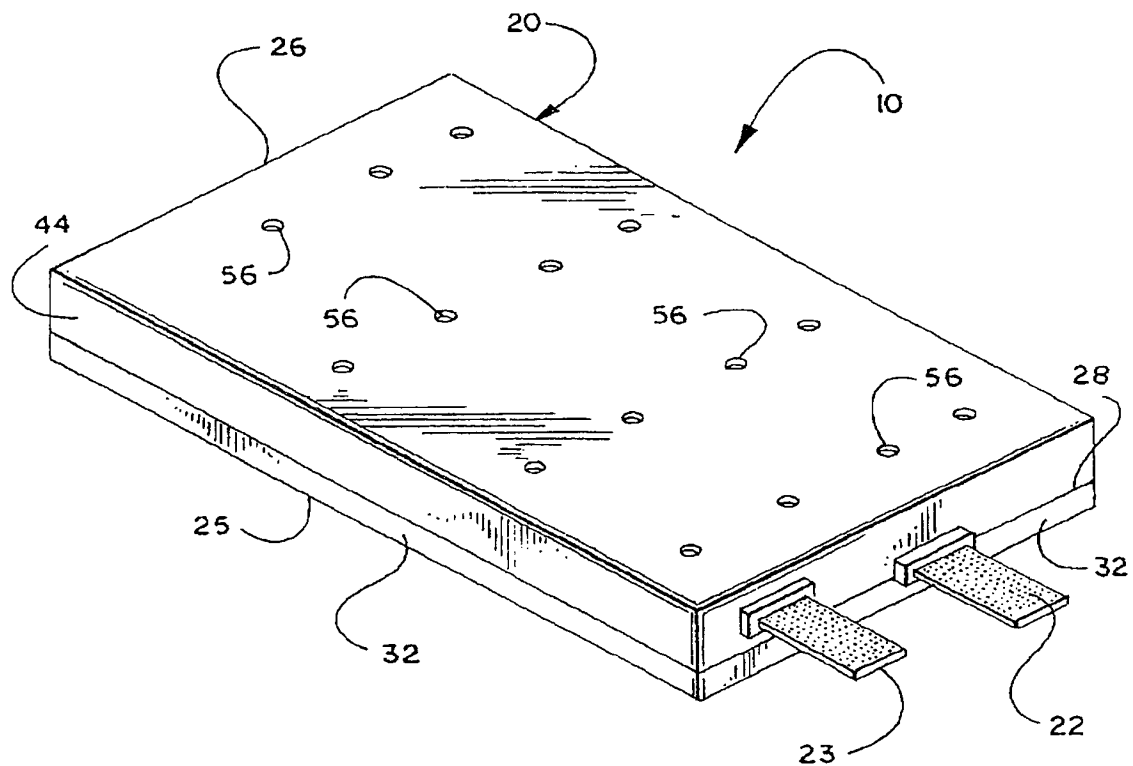
上述した電池10は一つの負極14と一つの正極12を具備しているが、選択的透過性膜は、米国特許5,569,551に開示され開示内容をそのまま本発明に取り入れた、二重電極金属空気電池にも使用することが出来る。米国特許5,569,551に開示された金属空気電池は、電池ケース内に配置された一対の空気負極、及び垂鉛板などの一対の正極板の間に挟まれた単一の電流集電体を備え且つ電池ケース内の二つの負極の間に配置された正極を含む。空気負極は、正極の両側から間隔が空けられ、本発明で説明した電池10のセパレータ16

に似たセパレータの束によって分離されている。ケースは一対の遮蔽物を含み、その一つ一つは各負極に近接しており、各遮蔽物はそれぞれの負極に近接した負極空気プレナムを形成する。電池10に関して上述したように作製した選択的透過

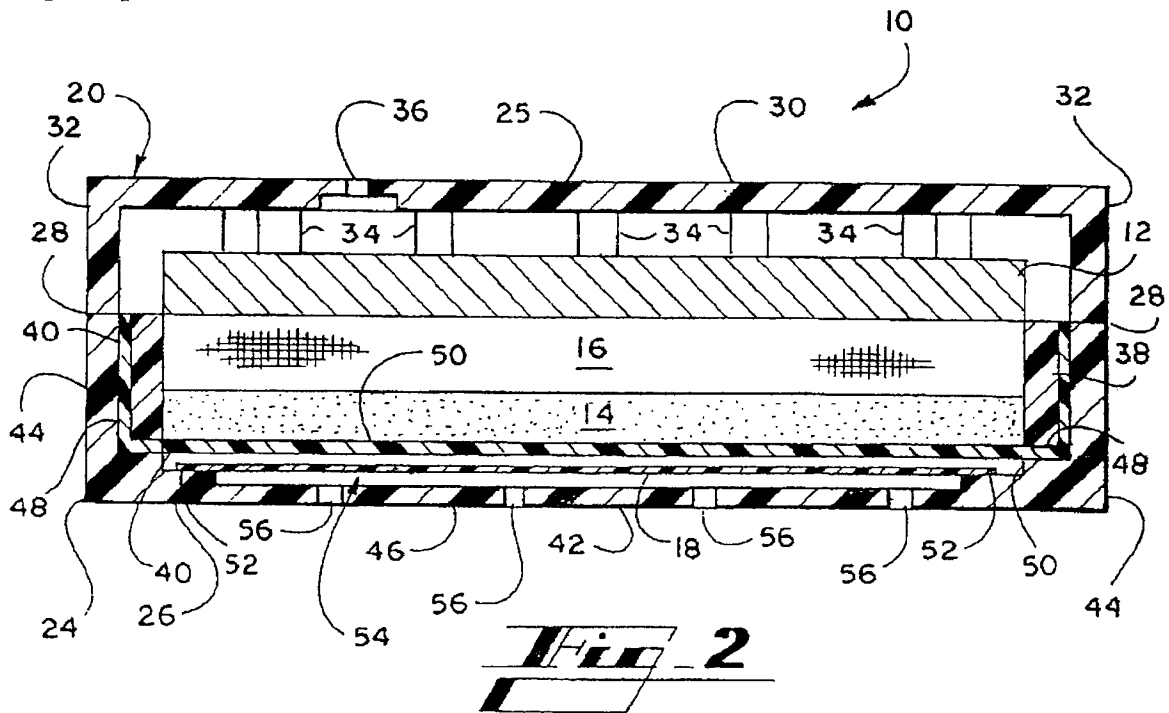
性膜は、各負極空気プレナムの中に配置される。

上述したことは本発明の特別な実施態様に関するもので、以下の特許請求の範囲で規定される範囲から逸脱することなく、多くの変更がなされうることは理解されるべきである。

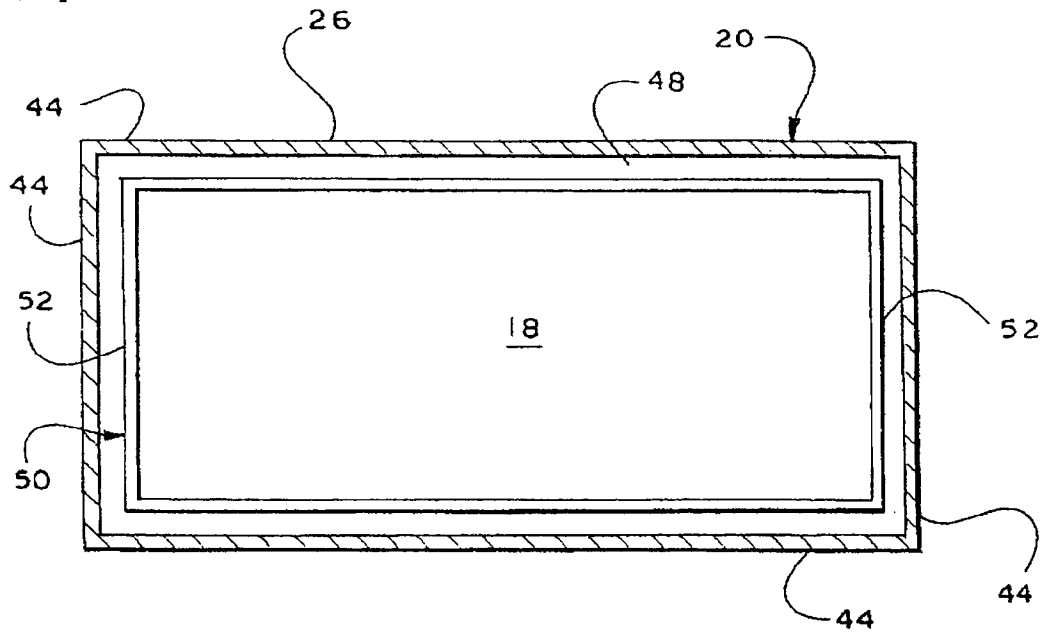
【図1】



【図 2】



【図 3】



## 【手続補正書】

【提出日】平成12年8月23日(2000. 8. 23)

## 【補正内容】

## 特許請求の範囲

1. 気体透過性基板薄膜及び基板に付着している高分子過フルオロ化合物の層から成り、前記高分子過フルオロ化合物はポリ過フルオロ・プロピレン酸化物であることを特徴とする水蒸気に優先して酸素を選択的に輸送するための選択的透過性膜。
2. 前記高分子過フルオロ化合物が少なくとも約500の分子量を有することを特徴とする請求項1の選択的透過性膜。
3. 前記過フルオロ・ポリアルキレン酸化物がポリ過フルオロ・プロピレン酸化物の過フルオロ・ホルムアルデヒド共重合体であることを特徴とする請求項1の選択的透過性膜。
4. 前記基板薄膜が5  $\mu$ m未満の気孔寸法を有する多孔質酸素透過性基板であることを特徴とする請求項1の選択的透過性膜。
5. 前記酸素透過性基板が高分子過フルオロ化合物で満たされた複数の気孔を有することを特徴とする請求項4の選択的透過性膜。
6. 前記酸素透過性基板が微小多孔質高分子膜であることを特徴とする請求項5の選択的透過性膜。
7. 前記微小多孔質高分子膜が微小多孔質ポリオレフィン膜であることを特徴とする請求項6の選択的透過性膜。
8. 前記微小多孔質高分子膜が微小多孔質ポリプロピレン膜であることを特徴とする請求項6の選択的透過性膜。
9. 前記選択的透過性膜が0.25mm未満の厚さを有することを特徴とする請求項1の選択的透過性膜。
10. 前記高分子過フルオロ化合物の層が25  $\mu$ m未満の厚さを有することを特徴とする請求項1の選択的透過性膜。
11. 前記高分子過フルオロ化合物の層が1.0  $\mu$ m～25  $\mu$ mの範囲内の厚

さを有することを特徴とする請求項10の選択的透過性膜。

12. 前記高分子過フルオロ化合物が過フルオロ・ポリアルキレン酸化物であり、前記基板薄膜が高分子過フルオロ化合物で充満された複数の微小気孔を有する微小多孔質膜であり、前記選択的透過性膜が0.25mm未満の厚さを有し、且つ前記高分子過フルオロ化合物の層が25 $\mu$ m未満の厚さを有することを特徴とする請求項1の選択的透過性膜。

13. 前記高分子過フルオロ化合物がポリ過フルオロ・プロピレン酸化物の過フルオロ・ホルムアルデヒド共重合体であることを特徴とする請求項12の選択的透過性膜。

14. 酸素透過係数が少なくとも $1 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{cmHg}^{-1}$ であり水蒸気に対する酸素の透過選択率が少なくとも3であることを特徴

とする請求項1の選択的透過性膜。

15. 前記高分子過フルオロ化合物が架橋されていることを特徴とする請求項1の選択的透過性膜。

16. 前記高分子過フルオロ化合物の層は重合可能な末端基を有する高分子過フルオロ前駆高分子の被膜を気体透過性基板に塗布し、且つ前駆高分子を架橋するために基板薄膜に付着した前駆高分子を硬化処理することによって作製されることを特徴とする請求項15の選択的透過性膜。

17. 前記重合可能な末端基がヒドロキシル基、カルボキシル基、塩化カルボキシル、アミン、アクリル酸エステル、メタクリル酸塩、ビニル基、又はエステル官能基から構成される群から選ばれることを特徴とする請求項16の選択的透過性膜。

18. 前記高分子過フルオロ化合物の層が0.01～10 $\mu$ mの範囲内の厚さを有することを特徴とする請求項16の選択的透過性膜。

19. 前記高分子過フルオロ化合物の層が0.05～5 $\mu$ mの範囲内の厚さを有することを特徴とする請求項16の選択的透過性膜。

20. 前記基板薄膜が5 $\mu$ m未満の気孔寸法を有する多孔質酸素透過性基板であることを特徴とする請求項16の選択的透過性膜。

21. 前記酸素透過性基板が微小多孔質高分子膜であることを特徴とする請求項 20 の選択的透過性膜。

22. 前記酸素透過性基板がポリエーテル・スルホン非対称限界濾過膜であることを特徴とする請求項 20 の選択的透過性膜。

23. 前記高分子過フルオロ化合物が少なくとも約 500 の分子量を有することを特徴とする請求項 16 の選択的透過性膜。

24. 酸素透過係数が少なくとも  $1 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{cmHg}^{-1}$  であり、水蒸気に対する酸素の透過選択率が少なくとも 3 であることを特徴とする請求項 16 の選択的透過性膜。

25. 前記高分子過フルオロ化合物が基板薄膜に共有結合で接続されていることを特徴とする請求項 1 の選択的透過性膜。

26. 前記基板薄膜がその面上に反応性部分を有する表面を具備し、且つ前記高分子過フルオロ化合物の層が、重合可能な末端基を持つ過フルオロ前駆高分子の被膜を前記気体透過性基板薄膜に塗布し、次いで前駆高分子を前記基板薄膜に共有結合により接続するために前駆高分子を前記基板薄膜の反応性部分と反応させることにより作製されることを特徴とする請求項 25 の選択的透過性膜。

27. 前記重合可能な末端基がヒドロキシル基、カルボキシル基、塩化カルボキシル、アミン、アクリル酸エステル、メタクリル酸塩、ビニ

ル基、又はエステル官能基から構成される群から選ばれることを特徴とする請求項 26 の選択的透過性膜。

28. 架橋した高分子過フルオロ化合物の自立性の層であって、前記層は  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  の範囲内の厚さを有することを特徴とする水蒸気に優先して酸素を輸送するための選択的透過性膜。

29. 前記高分子過フルオロ化合物の層が、重合可能な末端基を有する高分子過フルオロ前駆高分子の被膜を基板に塗布し、前記前駆高分子を架橋するために前記基板に付着した前記前駆高分子を硬化処理し、次いで硬化した過フルオロ前駆高分子を取り出すことによって作製されるものであることを特徴とする請求項 28 の選択的透過性膜。



30. 前記過フルオロ前駆高分子が過フルオロ・アルキレン酸化物から成ることを特徴とする請求項 29 の選択的透過性膜。

31. 前記重合可能な末端基がヒドロキシル基、カルボキシル基、塩化カルボキシル、アミン、アクリル酸エステル、メタクリル酸塩、ビニル基、又はエステル官能基から構成される群から選ばれることを特徴とする請求項 30 の選択的透過性膜。

32. 酸素透過係数が少なくとも  $1 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{cmHg}^{-1}$  であり、水蒸気に対する酸素の透過選択率が少なくとも 3 であることを特徴とする請求項 28 の選択的透過性膜。

33. 金属空気電気化学電池であって、ケース内へ気体を導入し且つケースから気体を放出するための負極開口を有するケースと、

前記負極開口に近接して配置された空気負極と、

前記ケース内に置かれた正極と、

前記ケース内に置かれ前記空気負極及び前記正極と接触する水溶媒電解質と、

請求項 1 に記載の選択的透過性膜であって、前記負極開口を通じて前記ケース内に導入されたりケースから放出される気体が前記選択的透過性膜を通過するように前記負極開口に相対的に配置されるものと

を具備し、

前記選択的透過性膜が気体透過性基板薄膜とその基板に付着している高分子過フルオロ化合物の層とから成ること

を特徴とする金属空気電気化学電池。

34. 前記空気負極に空気を供給するために前記負極開口に近接して空気プレナムを規定するハウジングを備え、前記選択的透過性膜が前記空気プレナム内に置かれることを特徴とする請求項 33 の金属空気電池。

35. 電池が再充電可能であることを特徴とする請求項 33 の金属空気電池。

36. 前記高分子過フルオロ化合物が少なくとも約 500 の分子量を有することを特徴とする請求項 33 の金属空気電池。

37. 前記過フルオロ・ポリアルキレン酸化物がポリ過フルオロ・プ

ロピレン酸化物の過フルオロ・ホルムアルデヒド共重合体であることを特徴とする請求項33の金属空気電池。

38. 前記基板薄膜が5  $\mu$ m未満の気孔寸法を有する多孔質酸素透過性基板であることを特徴とする請求項33の金属空気電池。

39. 前記酸素透過性基板が高分子過フルオロ化合物で充満された複数の気孔を有することを特徴とする請求項39の金属空気電池。

40. 前記酸素透過性基板が微小多孔質高分子膜であることを特徴とする請求項39の金属空気電池。

41. 前記微小多孔質高分子膜が微小多孔質ポリオレフィン膜であることを特徴とする請求項40の金属空気電池。

42. 前記微小多孔質高分子膜が微小多孔質ポリプロピレン膜であることを特徴とする請求項40の金属空気電池。

43. 前記選択的透過膜が0.25mm未満の厚さを有することを特徴とする請求項33の金属空気電池。

44. 前記高分子過フルオロ化合物の層が25  $\mu$ m未満の厚さを有することを特徴とする請求項33の金属空気電池。

45. 前記高分子過フルオロ化合物の層が1.0～25  $\mu$ mの範囲内

の厚さを有することを特徴とする請求項46の金属空気電池。

46. 前記高分子過フルオロ化合物が過フルオロ・ポリアルキレン酸化物であり、前記基板薄膜が高分子過フルオロ化合物で充満された複数の微小気孔を有する微小多孔質高分子基板であり、前記選択的透過性膜が0.25mm未満の厚さを有し、且つ前記高分子過フルオロ化合物の層が25  $\mu$ m未満の厚さを有することを特徴とする請求項33の金属空気電池。

47. 前記過フルオロ・ポリアルキレン酸化物がポリ過フルオロ・プロピレンの過フルオロ・ホルムアルデヒド共重合体であることを特徴とする請求項46の金属空気電池。

48. 前記選択的透過性膜は、酸素透過係数が少なくとも $1 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{cmHg}^{-1}$ であり水蒸気に対する酸素の透過選択率少なくとも3であることを特徴

とする請求項3.3の金属空気電池。

4.9. 前記高分子過フルオロ化合物が架橋されていることを特徴とする請求項3.3の金属空気電池。

5.0. 前記高分子過フルオロ化合物の層が、重合可能な末端基を有する高分子過フルオロ前駆高分子の被膜を前記気体透過性基板に塗布し、且つ前駆高分子を架橋するために前記基板薄膜に付着した前駆高分子を硬化処理することによって作製されることを特徴とする請求項4.9の金属空気電池。

5.1. 前記重合可能な末端基がヒドロキシル基、カルボキシル基、塩化カルボキシル、アミン、アクリル酸エステル、メタクリル酸塩、ビニル基、又はエステル官能基から構成される群から選ばれることを特徴とする請求項5.0の金属空気電池。

5.2. 前記高分子過フルオロ化合物の層が0.01～10  $\mu\text{m}$ の範囲内の厚さを有することを特徴とする請求項4.9の金属空気電池。

5.3. 前記高分子過フルオロ化合物の層が0.05～5  $\mu\text{m}$ の範囲内の厚さを有することを特徴とする請求項4.9の金属空気電池。

5.4. 前記基板薄膜が5  $\mu\text{m}$ 未満の気孔寸法を有する多孔質酸素透過性基板であることを特徴とする請求項4.9の金属空気電池。

5.5. 前記酸素透過性基板が微小多孔質高分子膜であることを特徴とする請求項5.4の金属空気電池。

5.6. 前記酸素透過性基板がポリエーテル・スルホン非対称限界濾過膜であることを特徴とする請求項5.4の金属空気電池。

5.7. 前記高分子過フルオロ化合物が少なくとも約500の分子量を有することを特徴とする請求項4.9の金属空気電池。

5.8. 前記選択的透過性膜は、酸素透過係数が少なくとも $1 \times 10^{-7} \text{cm}$

$3 \text{cm} \cdot 2 \text{s}^{-1} \text{cmHg}^{-1}$ であり水蒸気に対する酸素の透過選択率が少なくとも3であることを特徴とする請求項4.9の金属空気電池。

5.9. 前記高分子過フルオロ化合物が基板薄膜に共有結合で接続されているこ

とを特徴とする請求項33の金属空気電池。

60. 前記基板薄膜がその面上に反応性部分を有する表面を具備し、且つ前記高分子過フルオロ化合物の層が、重合可能な末端基を持つ過フルオロ前駆高分子の被膜を前記気体透過性基板薄膜に塗布し、次いで前駆高分子を基板薄膜に共有結合により接続するために前駆高分子を基板薄膜の反応性部分と反応させることにより作製されることを特徴とする請求項59の金属空気電池。

61. 前記重合可能な末端基がヒドロキシル基、カルボキシル基、塩化カルボキシル、アミン、アクリル酸エステル、メタクリル酸塩、ビニル基、又はエステル官能基から構成される群から選ばれることを特徴とする請求項60の金属空気電池。

62. 水蒸気に優先して酸素を選択的に輸送するための金属空気電池であって、前記金属空気電池は、

ケースであって、前記ケース内へ気体を導入し且つ前記ケースから気体を放出するための負極開口を有するものと、

前記負極開口に近接して配置された空気負極と、

前記ケース内に置かれた正極と、

前記ケース内に置かれ前記空気負極及び前記正極と接触する水溶媒電

解質と、

請求項28に記載の選択的透過性膜であって、前記負極開口を通じて前記ケース内に導入されまたは前記ケースから放出される気体が選択的透過性膜を通過するように前記負極開口に相対的に配置されたものとを具備し、

前記選択的透過性膜が0.01～10μmの範囲内の厚さを有する架橋した高分子過フルオロ化合物の自立性層から成ることを特徴とする金属空気電池。

63. 前記高分子過フルオロ化合物の層は、重合可能な末端基を有する高分子過フルオロ前駆高分子の被膜を基板に塗布し、前駆高分子を架橋するために基板薄膜に付着した前駆高分子を硬化処理し、且つ硬化した過フルオロ前駆高分子を取り出すことによって作製されるものであることを特徴とする請求項62の金属

空気電池。

64. 高分子過フルオロ前駆高分子が過フルオロ・アルキレン酸化物から成ることを特徴とする請求項62の金属空気電池。

65. 前記重合可能な末端基がヒドロキシル基、カルボキシル基、塩化カルボキシル、アミン、アクリル酸エステル、メタクリル酸塩、ビニル基、又はエステル官能基から構成される群から選ばれることを特徴とする請求項63の金属空気電池。

66. 前記選択的透過性膜は、酸素透過係数が少なくとも  $1 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{cmHg}^{-1}$  であり水蒸気に対する酸素の透過選択率が少なくとも

3であることを特徴とする請求項62の金属空気電池。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/US 98/12586		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 H01M12/02 B01D71/32 B01D53/22		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 H01M B01D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 375 (E-1397), 14 July 1993 & JP 05 062687 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 12 March 1993	1, 2, 6, 7, 38, 41, 45-47
Y	see abstract	3-5, 42-44
Y	EP 0 615 779 A (GORE & ASS) 21 September 1994 see page 1, line 40 - page 4, line 44; claims 1-14	3-5, 42-44
X A	EP 0 649 675 A (AIR LIQUIDE) 26 April 1995 see page 4, line 5 - page 5, line 55; claims 1-14	1 3-5, 14-17, 42-44, 53
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principles or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  8 October 1998		Date of mailing of the international search report  16/10/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer  De Vos, L

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/US 98/12586

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 195 16 908 A (HOECHST AG) 16 November 1995	1,2,18
A	see page 2, line 51 - page 4, line 59; claims 1-9	3-17, 19-37
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 151 (C-584), 12 April 1989 & JP 63 310622 A (MITSUBISHI PAPER MILLS LTD), 19 December 1988 see abstract	1-3, 18-21
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8328 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A88, AN 83-707663 XP002080027 & JP 58 092449 A (ASAHI CHEM IND CO LTD) , 1 June 1983 see abstract	1,2
A	see abstract	3-5
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 085 (C-336), 4 April 1986 & JP 60 220122 A (DAIKIN KOGYO KK), 2 November 1985 see abstract	33,34
A	see abstract	35-37
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 142 (E-1187), 9 April 1992 & JP 04 002067 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 7 January 1992 see abstract	33,72
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9525 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 95-188623 XP002080028 & JP 07 105991 A (MATSUSHITA DENKI SANGYO KK), 21 April 1995 see abstract	1,2,38, 39
X	US 5 242 763 A (KONISHI HAJIME ET AL) 7 September 1993  see column 7, line 20-29; claim 1	1,2, 6-10, 38-41, 48,49
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 625 (E-1461), 18 November 1993 & JP 05 198318 A (TOSHIBA BATTERY CO LTD), 6 August 1993 see abstract	1,2,38, 39,41

-/-

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/US 98/12586

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 145 (E-1337), 24 March 1993 & JP 04 312771 A (TOSHIBA BATTERY CO LTD), 4 November 1992 see abstract ---	1,2,38, 41
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 505 (E-1281), 19 October 1992 & JP 04 188575 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 7 July 1992 see abstract ---	38-76
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 097, no. 008, 29 August 1997 & JP 09 097605 A (SHIN ETSU CHEM CO LTD), 8 April 1997 see abstract ---	3-5, 42-44
A	US 4 741 744 A (WU MARINDA L ET AL) 3 May 1988 see column 2, line 35 - column 6, line 46 ---	1-33
A	EP 0 260 587 A (HOECHST AG) 23 March 1988 see page 5, line 35 - page 6, line 54: claims 1-15 -----	1-37



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.  
PCT/US 98/12586

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0615779	A	21-09-1994	DE 4308369 A	22-09-1994
			AT 155359 T	15-08-1997
			DE 59403338 D	21-08-1997
			JP 7048464 A	21-02-1996
EP 0649675	A	26-04-1995	CA 2118428 A	21-04-1995
			JP 7251044 A	03-10-1995
DE 19516908	A	16-11-1995	JP 7308555 A	28-11-1995
			US 5658669 A	19-08-1997
US 5242763	A	07-09-1993	JP 4366547 A	18-12-1992
US 4741744	A	03-05-1988	NONE	
EP 0260587	A	23-03-1988	DE 3631561 A	31-03-1988
			CA 1323127 A	12-10-1993
			DE 3786435 A	12-08-1993
			JP 63077961 A	08-04-1988
			US 4808651 A	28-02-1989

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)	
H 0 1 M	12/06	H 0 1 M	12/06	Z
	12/08		12/08	K
(72) 発明者	ゴロヴァン、ミルトン ニール			
	アメリカ合衆国 30062 ジョージア州			
	マリエッタ スティルブルック ウェイ			
	3416			